# Ir(ppy)3 掺杂 PVK 体系发光特性的研究

杨少鹏1,张雪峰1,赵谡玲2,徐 征2,张福俊2,杨雅茹1,李 庆1,庞学霞1

1. 河北大学物理科学与技术学院,河北保定 071002

2 北京交通大学光电子技术研究所,发光与光信息技术教育部重点实验室,北京 100044

摘 要 对常温下磷光染料 Ir(ppy)<sub>3</sub> 掺杂 PVK 薄膜的光致发光(PL) 和电致发光(EL) 特性进行了研究。器 件结构为 ITO/PEDOT: PSS/PVK: Ir(ppy)<sub>3</sub>/ BCP/Alq<sub>3</sub>/Al。实验发现随磷光材料掺杂浓度的不同,器件 的发光性能发生变化。当浓度适宜时,主体材料 PVK 的发光很弱,主要为 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的磷光发射。通过 L-FV 特性曲线的比较,掺杂浓度为 5% 的光电性能最好,说明器件在掺杂浓度为 5% 时效果最佳。

关键词 电致发光; 磷光; 能量传递 中图分类号: TN383<sup>+</sup>.1 文献标识码: A

文章编号: 1000 0593(2008) 03 0512 05

## 引 言

有机电致发光器件(OLED)的优点主要在于它的低能 耗、高效率、快响应、宽视角和柔性屏等。在有机电致发光 中, 有机分子激发态分为单线态和三线态。自旋统计计算表 明, 形成单线态和三线态激子的概率分别是 25% 和 75%。通 常认为单线态激子发生辐射弛豫即产生荧光,而三线态激子 根据跃迁选择定则发生无辐射弛豫,造成大部分激发态能量 损失。利用荧光染料制作的有机电致发光器件已经取得了一 定的进展[1-3],但是荧光材料只能通过单线态 单线态能量转 移的方式形成的单线态激子,在电激发下空穴和电子结合成 单线态激子的比率为 25%,但 75% 的三线态激子由于自旋 禁阻对"电致发光"没有贡献,因而荧光器件的内量子效率被 限制在 25%[4] 以内。磷光材料的电致发光过程既可以通过三 线态 三线态能量转移方式形成 三线态激子, 又能通过单线 态 单线态能量转移的方式再经单线态 三线态的系间 窜越形 成单线态激子,因而理论上说电致磷光器件最高内量子效率 可以达到 100%,是荧光器件的 4 倍[5]。

1998年, Ma 等<sup>[6]</sup> 等用锇的配合物 $[Os(CN)_2: (pph_3)_2$ BPy]掺杂到 PVK中, 制备了电致磷光发光器件, 但效率较低。随后, Baldo<sup>[7]</sup>等用 PtOEP 掺杂在小分子主体材料 Alq3 中制作了红色电致磷光发光器件, 外量子效率达到 4%。 Forrest 小组成员 Adachi<sup>[8]</sup>等将 $(ppy)_2$ Ir(acac) 掺杂到 TAZ 中, 以HMTPD 作空穴传输层, 获得了最大外量子效率为 (19<sup>±</sup>1)%,能量效率为( $60^{\pm}5$ )Lm·W<sup>-1</sup>的绿光器件。经计算,其内量子效率达到( $87^{\pm}7$ )%,三线态激子和单线态激 子同时得到利用。目前有机磷光材料主要集中在 Ir<sup>{8,9</sup>}, Pt<sup>[10]</sup>, Os<sup>[6,11]</sup>, Tb<sup>[12]</sup>, R d<sup>-13]</sup>, Eu<sup>[14]</sup>等金属的配合物上,由 于重金属原子的引入增大了自旋轨道耦合,使激发单线态和 三线态混合在一起,原本禁阻的三线激发态向基态跃迁变为 部分允许,增加了辐射跃迁的概率,提高了器件的效率。其 中铱配合物<sup>[8,9]</sup>因其三线态寿命较短,具有较好的发光性 能,是研究得最多也最具应用前景的一种磷光材料。

为了获得发光性能优良的磷光器件,我们制备了以铱配 合物  $Ir(ppy)_3$ 掺杂高分子主体材料 PVK 为发光层的单层和 多层电致发光(EL)器件,多层器件的结构为 ITO/PEDOT: PSS/ PVK:  $Ir(ppy)_3/BCP/Alq_3/Al$ ,并对其光电特性进行了 测量和讨论。

1 实 验

实验中所用高分子主体材料 PVK 和磷光染料 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的结构式<sup>[15]</sup> 以及器件的结构如图 1 所示。

先把附着 ITO 的玻璃基片用洗涤剂擦洗,用去离子水、 无水乙醇、丙酮等进行超声波清洗,而后用高纯氮气吹干; 再对清洗好的、干燥的ITO 表面进行臭氧处理和氧等离子体 处理,从而有利于除去 ITO 表面的碳污染,并提高其功函 数,有利于空穴从 ITO 注入到有机材料中; PEDOT: PSS 是通过旋涂的方法涂到 ITO 玻璃衬底上,而后放在 150 ℃干

作者简介:杨少鹏, 1962年生,河北大学物理学院教授\_\_\_\_email:spyang@mail hbu edu cn\_\_

收稿日期: 2007 06 28, 修订日期: 2007 09 12

基金项目:国家自然科学基金项目(60678006),河北省科技领军人才创新基金项目(06547002D-4)和河北省自然科学基金项目 (E2007000196)资助

<sup>© 1994-2010</sup> China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



Fig 1 Structures of PVK and Ir(ppy)<sub>3</sub>(a) and structure of device (b)

燥箱中热处理 5 m in;  $Ir(ppy)_3$  掺杂 PVK 薄膜的发光层通过 它们的混合溶液的旋涂制备; 通过真空蒸镀的方法分别蒸镀 BCP(8 nm),  $Alq_3(15 nm)$ 以及 A1 电极, 其中 BCP 和  $Alq_3$  的蒸镀速率为 0 03 nm • s<sup>-1</sup>,蒸镀的真空度高于 10<sup>-4</sup>Pa。用 相同的方法处理石英玻璃基片,旋涂上不同掺杂浓度的发光 层,并测量其光致发光特性。本文中的电致发光(EL)和光致 发光(PL)光谱都是利用 SPEX 公司生产的 Fluorolog 3 型荧 光光谱仪在室温、大气条件下测得;器件的亮度 电流 电压 (LFV)曲线是用 Keithly 238 Source Measure Unit 测得的。

## 2 实验结果分析和讨论

#### 21 吸收光谱和激发光谱

为了研究  $Ir(ppy)_3$  掺杂的 PVK 体系的发光特性,我们 首先探测了  $Ir(ppy)_3$ , PVK 及其混合体系的吸收特性,如 图 2所示。 $Ir(ppy)_3$  在 294 和 381 nm 附近有很强的吸收, PVK 的紫外波段的吸收峰主要位于 297 和 345 nm 处;在混 合体系中,因为  $Ir(ppy)_3$  的浓度很小,这个混合体系的吸收 主要表现为 PVK 的吸收,吸收波长为 345 nm。图 2(d)则为 样品( $Ir(ppy)_3$ )掺杂的 PVK 体系)的激发光谱。





2.2 光致发光

把 Ir (ppy)<sub>3</sub> 和 PVK 的 混合 溶液按一定比例混合, Ir (ppy)<sub>3</sub>的掺杂浓度分别为 1%, 2%, 3%, 4%, 而后旋涂在 石英片上,得到了 Ir (ppy)<sub>3</sub>掺杂 PVK 的薄膜。在 346 nm 的 光的激发下,发光峰位于 508 和 418 nm 处(如图 3 所示),分 别对应 Ir (ppy)<sub>3</sub> 的三线态激子的发光。由吸收光谱可知, 345 nm 对应着 PVK 的吸收, 346 nm 光激发的是 PVK。当检 测 Ir (ppy)<sub>3</sub> 的发光来探测激发光谱时,发现对应 508 nm 的 激发峰主要对应 PVK 的吸收,如图 2d 所示,由此说明了 Ir (ppy)<sub>3</sub>的激发来自 PVK 的吸收。因此混合体系的光致发光 的过程为: PVK 吸收光子产生激子; 一部分光生激子可以复 合产生峰位于 418 nm 光发射; 另一部分通过系间穿越(ISC) 将能量传给 Ir(ppy)<sub>3</sub>, 使 Ir(ppy)<sub>3</sub>分子激发并形成三线态激 子, 三线态激子复合则产生 508 nm 磷光发射。 PVK: Ir(ppy)<sub>3</sub>中能量传递方式如下

$${}^{1}D^{*} + {}^{3}A \xrightarrow{1\mathrm{SC}} {}^{1}D + {}^{3}A^{*}$$

在这种混合体系的光致发光中,当掺杂浓度为1%时, PVK 的发射还很强,说明主体的能量向客体的转移不够充 分;随着掺杂浓度的增加,当掺杂浓度达到4%时,PVK的 发射峰几乎看不到,主体的能量充分转移到客体<sup>14</sup>5,只有  $Ir(ppy)_3$ 的磷光发射,而且  $Ir(ppy)_3$ 的发射峰随着掺杂浓度 的增加有红移现象,原因可能是  $Ir(ppy)_3$ 分子的极性所致, 随着浓度的增大而导致发光峰红移。



Fig 3 Normalized PL spectra of Ir(ppy)<sub>3</sub> doped
PVK film with different doping concentration
■:1%; O: 2 %; △: 3%; ⊽:4%

### 2.3 器件的电致发光(EL)光谱

有机电致发光器件是载流子双注入型发光器件,所以又 称为有机发光二极管(organic light emitting diodes, OLED)。 其发光机理大致可以分为以下几个过程:(1)载流子分别从 阳极和阴极注入; (2) 载流子的传输; (3) 电子与空穴结合, 产生激子;(4)激子将能量传递给发光分子并使后者激发, 从基态跃迁到激发态; (5) 激发态能量通过辐射失活, 产生 光子而发光。处于激发态的激子的能量可以以幅射复合或非 辐射复合的形式退激发,也可以将能量以光的发射,再吸收 的形式转移给别的激子(Föster 能量转移),或者在直接将电 子或空穴转移到另外的分子上形成新的激子的同时完成能量 的传递(Dexter能量转移)。目前认为在掺杂体系中主客体 之间的能量传递, 主要是 Föster 和 Dexter 能量转移两种机 制。Föster能量转移是靠偶极耦合的方式传递能量,而 Dexter 能量转移是靠载流子直接交换的方式传递能量。由于 Föster 能量转移是以虚光子的发射和再吸收为中介的,考虑 到只有单线态激子才能比较容易的通过吸收光子的形式直接 激发或通过发射光子的形式退激发,因此一般来说涉及单线 态激子的是 Föster 能量转移, 而涉及三线态激子的一般来说 都是 Dexter 能量转移。

 $Ir(ppy)_{3}$ 掺杂 PVK 的单层器件的电致发光光谱如图 4 所示,直流驱动电压分别为 12, 14, 17 V。在 508 nm 处有明 显的 Ir(ppy)\_3 的发光,并且在 537 nm 处有一肩峰也属于 Ir(ppy)\_3 的发射。由于 Ir(ppy)\_3 掺杂 PVK 薄膜既做发光层, 又兼作电子传输层和空穴传输层,因此载流子注入不平衡, 导致驱动电压高,器件的发光性能不佳。因此我们制作了以 铱配合物三(2 苯基吡啶) 铱[Ir(ppy)\_3] 掺杂高分子材料聚乙 烯基咔唑(PVK)为发光层的多层器件,多层器件的掺杂浓度 分别为 1%,4%,5%,多层器件结构为 ITO/PEDOT: PSS/ PVK: Ir(ppy)\_3/BCP/Alq3/Al。其中 BCP 的厚度为 8 nm, Alq3 的厚度为 15 nm。在多层器件中,PEDOT: PSS 作为空 穴注入层加在发光层与 ITO,之间,能大大增加空穴的注入能 力;在阴极,加入 BCP 作为空穴阻挡层, A lq3 作为电子传输 层,使电子和空穴的注入平衡,并在发光层充分复合而发 光,提高器件的发光性能。



在相同的激发条件下,多层器件的电致发光同单层器件 的基本相似,在508 nm 处有明显的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的发光和537 nm 处有一肩峰,此外,在多层器件的光谱中,探测到了属于 PVK 的位于418 nm 的发射,如图5所示。在直流驱动电压 为10 V 时我们对三种掺杂浓度的多层器件的电致发光光谱



Fig. 6 EL spectra of device with 4% doping concentration

へは个例出生存で伝討するCadeniを方な情報出会と的活合作はblishing House. A 厚eをNtsPeteRをA・1れた://www.cnki.net

进行了分析。掺杂浓度不同,  $Ir(ppy)_3$ 的主发射峰没有明显 变化; PVK 相对于  $Ir(ppy)_3$ 的发光强度随掺杂浓度的增加 而降低, 当掺杂浓度达到 5%时, 由 PVK 向  $Ir(ppy)_3$ 的能量 传递已经很充分, 主要得到  $Ir(ppy)_3$ 的磷光发射。比较电致 发光(EL)和光致发光(PL)光谱, 可以发现 EL 光谱中 PVK 的发光非常弱, 变化不明显, 很难在光谱中观察到; 而 PL 光 谱中 PVK 的发光随掺杂浓度的变化很明显。这是因为在光 致发光中, PVK 和  $Ir(ppy)_3$ 之间发生的单线态 单线态之间 的 Föster 能量传递, 这种能量传递同分子之间距离的六次方 成反比, 也就是同浓度的平方有正比关系。而在电致发光 中, 根据自旋统计表明, 不仅发生单线态 单线态之间的 Föster 能量传递, 还发生了三线态 三线态之间的 Dexter 能 量传递, 而 Dexte 能量传递同分子之间的距离成 e 指数关系, 只能发生在较短的距离内, 因此同浓度的变化不如 Föster 能 量传递明显。

为了使实验现象更明显,我们主要研究了 Ir(ppy)<sub>3</sub> 掺杂 浓度为 4% 的器件在不同电压下的电致发光(EL) 光谱如图 6 所示,直流驱动电压分别为 8, 10, 12 V。并选择其中一个光 谱进行 Gaussian 拟合,得到主发光峰位于 508 nm 处,并且 在 537 nm 有一个肩峰和位于 418 nm 的发光峰。我们认为 418 nm 的发光为 PVK 的发光峰,508 nm 的发光为磷光材料 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的主发光峰,537 nm 的发光为 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的肩峰<sup>[17]</sup>。 由图形可以看出,在 418 nm 处的发射相对很微弱,随驱动 电压的变化,器件主发光峰位和肩峰的相对强度没有明显变 化,说明器件在不同电压下发光性质很稳定;418 nm 处 PVK 的发光强度随着驱动电压的增加略有增强,但相对于 磷光材料 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的发光强度仍然很弱,变化很不明显。与 单层器件相比,多层器件的起亮电压明显降低,说明器件的 各功能层有效的增加了载流子的注入和传输能力,提高了器 件的效率。

### 2.4 器件的 L H V 特性

分析了掺杂浓度为 1% 和 4%。5% 的器件的 LFV 特性 曲线,我们在这里定义掺杂浓度为 1% 的器件为器件 A,4% 的为器件 B,5% 的为器件 C。图 7 为器件的 LV 特性曲线, 发现器件 B 和 C 的亮度相差不大,但比器件 A 明显要强。 图 8为器件的 FV 特性曲线,由图形可以看出,在直流驱动 电压较低、小于 10 V 情况下,电流随着电压的增加以近于 线性的方式缓慢增加;当电压超过器件的导通电压 10 V 时, 电流成非线性指数增加。这说明器件有良好的光电性质,由 此可以讨论一下功率效率。功率效率 $n_p$ 是指器件在其发光 的中心波长附近的发光功率  $L_p$  与在任意某个驱动电压 V 下 驱动器件的总电功率(IV)之比,即

$$\eta_{\rm p} = L/IV$$

其中, V 为器件的驱动电压, I 为通过器件的电流。通过比较  $E V \Rightarrow F V$  曲线, 发现器件 C 发光的发光功率明显比 A 的

强, 同 B 相差不大; 而相同直流驱动电压下, 器件 C 的电流 比 A 和 B 的都要要弱。因此通过公式(2) 可知, 器件 C 发光 的功率效率高于器件 A 和 B, 即器件在掺杂浓度为 5% 时效 果为佳。



### 3 结 论

研究了不同浓度 Ir(ppy)<sub>3</sub> 掺杂 PVK 的光致发光(PL) 及 电致发光(EL) 特性,实验发现通过磷光材料掺杂浓度的变 化,器件的发光性能随之发生变化:在光致发光中,当掺杂 浓度4% 时,主体材料 PVK 发光很弱,主要是 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的磷 光发射;在器件的电致发光中,主体材料 PVK 仍有微弱的 发光,Ir(ppy)<sub>3</sub> 的磷光发射除了 508 nm 的发射峰外,还有 537 nm 的肩峰<sup>[17]</sup>的存在;通过掺杂浓度分别为 1%,4% 和 5% 的器件的 L-FV 特性曲线的比较,掺杂浓度为 5% 的器件 的光电性能要高于其它掺杂浓度,说明器件在掺杂浓度为 5% 时效果最佳。

(2)

#### 第 28 卷

#### 参考文献

- [1] YANG Sheng yi, ZHANG Li, et al(杨盛谊,张 莉,等). A cta Phys. Sin. (物理学报), 2001, 50(5): 973.
- [2] Adamovich V I, Cordero S R, Djurovich P I, et al. Organic Electronics, 2003, 4: 77.
- [3] WANG Wei, DING Xiaσ ping, MENG Guang-zheng(王 薇, 丁小平, 孟广政). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 219.
- [4] Cao Y, Parker I D, Yu G, et al. Nature, 1999, 397: 414.
- [5] Dai G Z, Li H J, Pan Y Z, et al. Chin. Phys., 2005, 14(12): 2590.
- [6] Ma Y G, Zhang H Y, Shen J C, et al. Synth. Metals, 1998, 94: 245.
- [7] Baldo M A, O' Brien D F, You Y, et al. Nature, 1998, 395: 151.
- [8] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, et al. Journal of Appl. Phys. Lett., 2001, 90(10): 5048.
- [9] Lei G T, Wang L D, Qiu Y. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 103508.
- [10] Kruk N N, Starukhin A S, Knyukahto V N, et al. Optics and Spectroscopy, 2005, 99: 297.
- [11] Liu T H, Hsu S F, Ho M H, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 063508.
- [12] Xin H, Li F Y, Shi M, et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 7166.
- [13] Li Y Q, Wang Y, Zhang Y, et al. Synth. Metals, 1999, 99: 257.
- [14] ZHANG Yarr fei, XU Zheng, LÜYur guang(张妍斐, 徐 征, 吕玉光). Journal of Rare Earths(中国稀土学报), 2006, 24(6): 656.
- [15] LI Yurr bai, TENG Feng, XU Zheng(李云白, 滕 枫, 徐 征). Chin. J. Lumin.(发光学报), 2004, 25(6): 633.
- [16] LU Jing, HOU Yarr bing, SHI Quarr min(鲁 晶,侯延冰,师全民). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27 (3): 420.
- [17] WANG Jun, WEI Xiao qiang, RAO Hai bo(王 军,魏孝强,饶海波). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2007, 56(2): 1156.

# Luminescence Characteristics of PVK Doped with Ir(ppy)<sub>3</sub>

YANG Shao peng<sup>1</sup>, ZHANG Xue feng<sup>1</sup>, ZHAO Su ling<sup>2</sup>, XU Zheng<sup>2</sup>, ZHANG Fu jun<sup>2</sup>, YANG Ya ru<sup>1</sup>, LI Qing<sup>1</sup>, PANG Xue xia<sup>1</sup>

- 1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China
- Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Beijing 100044, China

Abstract With the increasing development of organic light emitting devices (OLED), interest in the mechanisms of charge carrier photogeneration, separation, transport and recombination continues to grow. Electromodulation of photoluminescence has been used as an efficient probe to investigate the evolution of primary excitation in all electric field. This method can provide useful information on carrier photogeneration, the formation and dissociation of excitons, energy transfer, and exciton recombination in the presence of electric field. The operation of OLED brings electrons and holes from opposite electrodes and generates singlet and triplet excitons. However, triplet excitons are wasted because a radiative transition from triplets is spir forbidden. Spin statistics predicts that singlet to triplet ratio is 1: 3 in organic semiconductors. One way to harvest light from triplet excitons is to use phosphorescent materials. These materials incorporate a heavy metal atom to mix singlet and triplet states by the strong spir orbit coupling. As a result, a spin forbidden transition may occur allowing an enhanced triplet emission. Among phosphorescent materials, Ir(ppy) 3 has attracted much attention because of its short triplet lifetime to minimize the triplet triplet annihilation. High quantum efficiencies have been obtained by doping organic molecules and in polymers with Ir(ppy)<sub>3</sub>. In the present paper, the photoluminescence and electroluminescence spectra of Ir(ppy)<sub>3</sub> doped PVK film are measured at room temperature. The device structure is ITO/PEDOT: PSS/PVK: Ir(ppy) 3/BCP/Alq3/Al. The results show that the luminescence car pabilities of devices are different when the concentration of Ir(ppy)<sub>3</sub> is different. When the concentration of Ir(ppy)<sub>3</sub> is suitable, the luminescence of PVK is lower but that of Ir(ppy)<sub>3</sub> is stronger relatively, indicating that the energy transfer from the host materials to the guest materials is sufficient. It is concluded that the device with 5% of Ir(ppy) a has the best luminescence prop erties according to its light power current voltage curve, meaning that the best concentration of Ir(ppy) in such kind of device is 5%.

#### Keywords Electroluminescence; Phosphorescence; Energy transfer

(Received Jun. 28, 2007; accepted Sep. 12, 2007)